

Surface geometric and electronic structures of titanium oxides : undoped and doped SrTiO₃, BaTiO₃

著者	Haruyama Yuichi
内容記述	Thesis (Ph.D. in Science)--University of Tsukuba, (A), no. 1670, 1997.3.24
発行年	1997
URL	http://hdl.handle.net/2241/5898

氏 名(本 籍)	はる やま ゆう いち 春 山 雄 一 (東 京 都)
学 位 の 種 類	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	博 甲 第 1,670 号
学位授与年月日	平成 9 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
審 査 研 究 科	物 理 学 研 究 科
学位論文題目	Surface Geometric and Electronic Structures of Titanium Oxides: Undoped and Doped SrTiO ₃ , BaTiO ₃ (チタン酸化物：ドーピングされないおよびドーピングされた SrTiO ₃ , BaTiO ₃ の表面構造および電子状態)
主 査	筑波大学教授 理学博士 福 谷 博 仁
副 査	筑波大学教授 理学博士 舩 本 泰 章
副 査	筑波大学助教授 理学博士 小野田 雅 重
副 査	筑波大学教授 工学博士 西 原 美 一

論 文 の 内 容 の 要 旨

チタン酸ストロンチウム (SrTiO₃), チタン酸バリウム (BaTiO₃) は, ペロブスカイト型遷移金属酸化物の典型であり, 表面の触媒作用でよく知られた物質である。近年は高温超伝導物質のエピタキシャル成長の基盤としても注目されている。

本論文では, 超高真空中で加熱した SrTiO₃ の (100) と (110) 表面の電子状態, 表面構造を紫外光電子分光, X 線光電子分光, 低速電子線回折, 走査トンネル顕微鏡を用いて, 表面酸素欠損による電子ドーピングや表面組成, 表面構造の変化とそれに伴う電子状態の変化を詳細に研究した。その結果, 加熱により温度に依存した周期をもつ酸素欠損 TiO₂ のマイクロファセット表面が形成され, 同時に電子状態も変化することが明らかにされた。BaTiO₃ についても同様に, Ti³⁺-酸素欠損複合体の存在が示された。また酸素 2p 価電子状態を角度分解光電子分光法で調べ, そのエネルギー分散を決定し, 理論的予測を支持する結果を得た。

SrTiO₃ は酸素欠損のほかに Sr の La 置換によっても電子ドーピングされ金属状態となる。本論文では, La_xSr_{1-x}TiO₃ 単結晶を超高真空中で低温劈開する方法で試料作製し, 光電子分光測定を行った。これにより, 従来のファイリング試料を用いた研究に比較してより信頼性の高い電子状態の情報を得た。電子ドーピングにより生じる電子状態は, 1 電子近似のバンド計算の予測と異なり多電子効果の重要性を示唆するものであった。また, バンド計算から得られる状態密度に多電子効果による自己エネルギー補正を取り入れて実験結果を再現することができた。La 置換量の少ないバンド絶縁体近傍の電子状態と La 置換量の大きいモット絶縁体近傍の電子状態の相違を明らかにした。

審 査 の 結 果 の 要 旨

本論文は SrTiO₃ の表面電子状態, 表面構造を多様な表面測定手段で研究し, その性質を明らかにしたものであり SrTiO₃ が高温超伝導物質のエピタキシャル成長の基板として重要な位置をしめていることから, 基礎, 応用の両面で重要な研究といえる。これまで (100) 表面の研究は多くあるが, (110) 表面の系統的な研究は本論

文が初めてである。特に、超高真空中加熱により温度に依存した周期をもつ酸素欠損 TiO_2 マイクロファセット表面が形成され、同時に電子状態も変化することを明らかにできたことは高く評価される。この成果は今後の SrTiO_3 基板を用いる高温超伝導物質のエピタキシャル成長の研究に大きく貢献するものである。

遷移金属酸化物は電子相関の大きな系として盛んに研究されている物質であるが、これまでの光電子分光の研究ではファイリングした試料が用いられており、酸素欠損の導入等のおそれが多く、結果の再現性に問題があった。著者はこの難点を、 $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ 単結晶を低温、超高真空中で劈開することにより克服し再現性のよい信頼できる結果を得ている。本論文で著者が明らかにした La 置換量の少ないバンド絶縁体近傍の電子状態と La 置換量の大きいモット絶縁体近傍の電子状態の相違は、遷移金属酸化物の電子状態に新しい知見を与えたものとして高く評価される。

よって、著者は博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。